



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.09.78 (P. 209690)

Pierwszeństwo: 16.05.78 dla zastrz. 1—3
19.09.77 dla zastrz. 4—9
Stany Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.² A01N 9/20
A01N 9/12

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 10.05.1982

CZYTELNIA

Urząd Patentowy

Twórca wynalazku: Raymond Anthony Felix

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company, Westport (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy. W szczególności wynalazek dotyczy środków, w których nowe związki mają ogólny wzór 1, gdzie X oznacza dwa atomy wodoru lub dwie grupy metylowe, Y oznacza atom tlenu lub siarki, R_1 oznacza grupę alkilową, niższą grupę alkenylową, cyklopropylową, niższą grupę alkoksylową, tioalkilową z niższą grupą alkilową lub grupę $-NR_1R_2$, w której R_2 i R_3 oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, niższą grupę alkilową, niższą grupę alkenylową lub niższą grupę alkoksylową, a n jest równe 0 lub 1, gdy n

Pod określeniem „grupy alkilowe” rozumie się ugrupowania zawierające od 1 do 10, korzystnie od 1 do 6, a najkorzystniej od 2 do 6 atomów węgla. Przykładem wspomnianych grup alkilowych są metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa, drugorzędowa butylowa i 1,1-dwumetylobutylowa. Pod określeniem „niższa grupa alkilowa”, „niższa grupa alkoksylowa” i „tioalkilowa z niższą grupą alkilową” rozumie się ugrupowania zawierające od 1 do 4 atomów węgla, takie jak reszta metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa, metoksylowa, etoksylowa, tioetylowa i podobne. Określenie „niższa grupa alkenylowa” obejmuje takie grupy, które zawierają od 2 do 4 atomów węgla i jedno nienasycone wiązanie typu olefinowego. Najkorzystniejsze z niższych grup alkenylowych, w przypadku związków wchodzących w skład środków stanowiących przedmiot

2

niniejszego wynalazku zawierają 3 atomy węgla, takie jak alkilowa, propenylowa i izopropenylowa.

Związki tej grupy zawierają zarówno amidy jak i karbami-
dy, zależnie od charakteru składnika R_1 cząsteczki. Jeżeli R_1 stanowi grupę alkilową, niższą grupę alkenylową, cyklopropylową, niższą grupę alkoksylową lub tioalkilową z niższą grupą alkilową, związki są pochodnymi kwasów karboksylowych lub ich siarkowych analogów, to jest są amidami, estrami kwasu karbanilowego lub tiokarbanilowego. Jeżeli R_1 stanowi grupę o wzorze $-NR_1R_2$ związki są karbamidami. Dla wygody grupę $-NHCOR_1$ będzie się ogólnie określać tu jako aminokarbonylową.

W jednym z przypadków n jest równe zeru, a grupa aminokarbonylowa jest podstawiona w pozycji meta w pierścieniu benzenowym względem wiązania eterowego. W innym przypadku n wynosi 1, a grupa aminokarbonylowa znajduje się w pierścieniu benzenowym w położeniu para w stosunku do wiązania eterowego. W trzecim przypadku n wynosi zero, grupa aminokarbonylowa znajduje się w pozycji para w pierścieniu benzenowym względem wiązania eterowego, a R_1 oznacza grupę cyklopropylową albo 1,1-dwumetylobutylową.

W jednym, korzystnym przypadku, R_1 oznacza grupę $-NR_1R_3$. W innym, korzystnym przypadku R_1 oznacza grupę alkilową, niższą grupę alkenylową lub cyklopropylową. Korzystnie, Y oznacza atom tlenu.

Stwierdzono, że związki o wzorze 1 posiadają działanie chwastobójcze, to jest stwierdzono herbicydową aktywność tych związków przeciw różnym gatunkom chwastów. Chwasty, w najszerszym pojęciu są roślinami rosnącymi

w miejscach niepożądanych. Przeważnie, jak to będzie widoczne z następujących danych, związki te są bardziej aktywne chwastobójczo jako powschodowe, niż przedwzschodowe, aczkolwiek niektóre z nich wykazują co najmniej przeciętnie dobrą aktywność chwastobójczą przedwzschodową. Stwierdzono, że te związki oddziałują zasadniczo w większym zakresie na chwasty szerokolistne (dwuliścienne), niż na trawy (jednoliścienne). Niektóre związki z tej grupy wykazują też działanie grzybobójcze.

Powyższe nowe związki można wykorzystywać zarówno jako ogólne, jak też jako selektywne herbicydy. Przy użyciu dużych dawek mogą być stosowane jako całkowicie zabójcze dla chwastów na przykład na kolejowych torowiskach, poboczach i środkowych pasach autostrad, wolnych parcelach i podobnych. Przy użyciu małych dawek związki te można z powodzeniem stosować jako selektywne herbicydy; stwierdzono, że kilka z tych związków wykazuje dobre działanie regulujące na chwasty szerokolistne w ziarnie i nasieniu w zbiorach sorgo, bez poważnych szkód w zbiorach, gdy się je stosuje jako herbicydy powschodowe.

Tak więc, niniejszy wynalazek odnosi się także do sposobu regulacji niepożądanego wzrostu obejmując stosowanie na roślinności lub miejscowo powyższych związków w ilościach

skutecznych chwastobójczo, a także dotyczy środków chwastobójczych zawierających opisany tu związek w ilości skutecznej chwastobójczo oraz obojętny rozcieńczalnik lub nośnik, odpowiedni do użycia z herbicydem.

Herbicyd tu użyty oznacza związek, który reguluje lub modyfikuje wzrost roślin. Określenie „ilość skuteczna chwastobójczo” rozumie się jako ilość związku wywołująca skutek modyfikacji wzrostu roślin. Przez „rośliny” rozumie się kiełkujące nasiona, wschodzące sadzonki i zakorzenioną roślinność włącznie z korzeniami częściami nadziemnymi. Owe skutki modyfikacji obejmują wszelkie odchylenia od naturalnego rozwoju, na przykład unicestwienie, opóźnienie, defoliacja, wyschnięcie, regulacja, skarlówacenie, puszczenie pędów z korzeniami, pobudzenie, wypalenie liści, zahamowanie wzrostu i podobne.

Tablica 1 zawiera wykaz związków charakterystycznych dla niniejszego wynalazku.

Związki zestawione w tablicy 1 identyfikowano rozmazaniem: metodą spektroskopii w podczerwieni i/lub magnetycznego rezonansu jądrowego.

Chwastobójcze próby klasyfikacyjne. Reprezentatywne związki, zamieszczone w tablicy 1, sprawdzano jako herbicydy w następujący sposób.

Tablica 1

Związki o wzorze 1

Związek	X	R ₁	n	Y	Względne położenie *	n _D ³⁰ lub temperatura topnienia °C
1	2	3	4	5	6	7
1	(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—NHCHCH}_3 \end{array}$	0	0	meta	1.5179
2	(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{—NHCHCH}_3 \end{array}$	0	0	meta	1.5166
3	(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{—CH—} \triangle \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	0	0	meta	156—159 °C
4	(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{—N—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0	0	meta	1.5275
5	(CH ₃) ₂	$\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_3\text{H}_7$	0	0	meta	88—90 °C
6	(H) ₂	$\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_3\text{H}_7$	0	0	meta	1.5270
7	(H) ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—NHCHCH}_3 \end{array}$	0	0	meta	1.5350
8	(H) ₂	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{—NHCHCH}_3 \end{array}$	0	0	meta	1.5405
9	(H) ₂	$\text{n—C}_3\text{H}_7$	0	0	meta	1.5395
10	(H) ₂	II-rzęd. —C ₄ H ₉	0	0	meta	1.5280
11	(CH ₃) ₂	$\text{n—C}_3\text{H}_7$	0	0	meta	1.5250
12	(CH ₃) ₂	—CH—CHCH_3	0	0	meta	gęsty, szklisty
13	(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—C=CH}_2 \end{array}$	0	0	meta	gęsty, szklisty
14	(CH ₃) ₂	$\text{—N(CH}_3)_2$	0	0	meta	146—149 °C
15	(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NHCH}_2\text{—C—CH}_2 \end{array}$	0	0	meta	gęsty, szklisty
16	(CH ₃) ₂	$\text{—CH—} \triangle$	0	0	para	175—178 °C
17	(CH ₃) ₂	$\text{—C—(CH}_3)_2\text{—C}_3\text{H}_7$	0	0	para	1.5021
18	(CH ₃) ₂	$\text{—CH—} \triangle$	1	0	para	208—211 °C
19	(CH ₃) ₂	$\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_3\text{H}_7$	1	0	para	130—133 °C

1	2	3	4	5	6	7
20	(CH ₃) ₂	n-C ₃ H ₇	1	0	para	136—139 °C
21	(CH ₃) ₂	i-C ₃ H ₇	1	0	para	135—139 °C
22	(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{—N—} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1	0	para	gęsty, szklisty
23	(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{—N—} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1	0	para	pół-stały
24	(CH ₃) ₂	—CH—CH—CH ₃	1	0	para	gęsty, szklisty
25	(CH ₃) ₂	SC ₂ H ₅	0	0	meta	1.5448
26	(CH ₃) ₂	OC ₂ H ₅	0	0	meta	111—116 °C
27	(CH ₃) ₂	n-C ₃ H ₇	0	S	meta	1.5415
28	(CH ₃) ₂	—△—	0	S	meta	gęsty, szklisty
29	(CH ₃) ₂	i-C ₃ H ₇	0	S	meta	gęsty, szklisty
30	(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	0	S	meta	gęsty, szklisty
31	(CH ₃) ₂	—CH ₂ CH—CH ₂	0	S	meta	gęsty, szklisty

* położenie grupy aminokarbonylowej w stosunku do wiązania eterowego i siarczkowego.

Przykład I. Przedwschodowe chwastobójcze próby klasyfikacyjne. Używając wagi analitycznej odważa się 20 mg badanego związku na kawałku celofanu. Związek wraz z celofanem umieszcza się w 30 ml szerokoszyjnej butelce i dodaje się 3 ml acetonu zawierającego 1% emulgatora monolaurynianu polioksyetylenosorbitanu do rozpuszczenia związku. Jeżeli substancja nie rozpuszcza się w acetonie, używa się zamiast niego inny rozpuszczalnik, taki jak woda, alkohol lub dwumetyloformamid (DMF). Gdy stosuje się DMF, używa się tylko 0,5 ml lub mniej do rozpuszczenia związku, a następnie inny rozpuszczalnik w celu uzupełnienia objętości do 3 ml. Roztworem 3 ml spryskuje się równomiernie glebę, umieszczoną w małym pojemniku o długości 17,8 cm, szerokości 12,7 cm i głębokości 7 cm następnego dnia po wysianiu nasion chwastu w pojemniku z glebą.

Do spryskiwania używa się atomizera wykorzystując sprężone powietrze pod ciśnieniem 1,34 kg/cm². Stosowana dawka wynosi 0,896 g/m², a objętość rozpylana 0,13 l/m². W dniu poprzedzającym zabieg, pojemnik wypełnia się na głębokość 5 cm glebą glinkowato-piaszczystą. Nasiona 7 różnych gatunków chwastów wysiewa się w indywidualnych rzędach stosując jeden gatunek w rzędzie w poprzek pojemnika. Nasiona przykrywa się ziemią tak, aby znajdowały się na głębokości 1,3 cm. Użyto nasion palusznika krwawego (*Digitaria sanguinalis*), włośnicy sieniei (*Setaria glauca*), chwastnicy jednostronnej (*Echinochloa crusgalli*), zwyczajnego owsa (*Avena sativa*), szarlatu szorstkiego (*Amaranthus retroflexus*), gorczycy sarepskiej (*Brassica juncea*) i szczawiu kędzierzawego (*Rumex crispus*). Sadzi się gęsto, aby uzyskać 20 do 50 rozsąd w rzędzie po wykiełkowaniu, zależnie od wielkości roślin.

Po zabiegu, pojemniki umieszcza się w cieplarni w temperaturze 21 do 29,5 °C i nawilża zraszając. Po dwóch tygodniach od zabiegu określa się stopień uszkodzenia lub regulacji przez porównanie z roślinami kontrolnymi o tym samym wieku.

Ocenę uszkodzenia od 0 do 100% rejestruje się dla każ-

dego gatunku jako regulację 0% przy braku uszkodzenia i 100% odpowiadającą zupełnemu zniszczeniu.

Przykład II. Powschodowe chwastobójcze próby kwalifikacyjne. Nasiona sześciu gatunków roślin, obejmujących palusznika krwawego, chwastnicę jednostronną, owies zwyczajny, gorczycę, szczaw kędzierzawy i fasolę zwykłą wysiano w pojemnikach jak opisano w powyższych próbach kwalifikacyjnych przedwschodowych. Pojemniki umieszczono w cieplarni w temperaturze 21 do 29,5 °C i nawilżano codziennie zraszaczem. Po około 10—14 dniach od wysiania, gdy pierwsze listki uprawy fasoli rozwinęły się prawie całkowicie i zaczęły wykształcać się pierwsze trójlistki, uprawę spryskano. Ciecz do spryskania przygotowywano odważając 20 mg badanego związku, rozpuszczając go w 5 ml acetonu zawierającego 1% monolaurynianu polioksyetylenosorbitanu, a następnie dodając 5 ml wody. Roztwór rozpylano na listowie przy użyciu atomizera o ciśnieniu powietrza 1,34 kg/cm². Stężenie rozpylanej cieczy wynosiło 0,2%, dawka 0,896 g/m², a objętość 0,44 l/m². Wyniki tych prób podano w tablicy 2.

Wartości podane w tablicy 2 przedstawiają średnią regulację dla siedmiu gatunków roślin w próbach przedwschodowych i dla sześciu gatunków roślin w próbach powschodowych w odniesieniu do 100% regulacji. Wyniki tych prób wskazują, że wiele związków tego typu jest dość skutecznych jako herbicydy powschodowe.

W rzeczywistości, związki te miesza się z obojętnym nośnikiem wykorzystując dobrze znane fachowcom sposoby, czyniąc je przez to odpowiednimi do stosowania jako pyły, aerozole lub ciecz zraszające itp. w pożądanej postaci i sposobie użycia. Mieszaniny mogą być rozproszone w wodzie przy pomocy środka zwilżającego lub użyte w mieszkankach z cieczą organiczną, olejem i wodą, emulsjach wody w oleju, z użyciem lub bez użycia środków zwilżających, dyspergujących lub emulgujących. Ilość skuteczna chwastobójczo zależy od rodzaju nasion lub roślin poddanych regulacji, a stosowana dawka waha się od 0,056 do około 5,6 g/m².

7
Tablica 2

Związek	Regulacja przedwzcho- dowa	Regulacja powszchodowa
1	2	3
1	57	67
2	21	45
3	51	95
4	76	100
5	72	98
6	0	96
7	0	96
8	0	82
9	0	36
10	34	58
11	0	97
12	0	98
13	0	87
14	68	100
15	0	73
16	17	25
17	0	48
18	14	56
19	6	14
20	7	19
21	20	38
22	51	77
23	76	77
24	9	28
25	37	40
26	50	49
27	0	28
28	0	37
29	0	48
30	0	73
31	0	25

Mieszanki trujące dla roślin, o których traktuje niniejszy wynalazek, wykorzystujące herbicydalnie skuteczne ilości opisanych tu związków stosuje się do upraw w zwykły sposób. A więc, mieszanki pyliste i ciekłe można użyć do uprawy wykorzystując opylacze mechaniczne, spryskiwacze ręczne i z wysięgnikiem i opylaczo-opryskiwacze. Mieszanki można stosować również do spryskiwania lub opylania z samolotu. Aby zmienić lub regulować wzrost kiełkujących nasion lub wschodzących sadzonek, jako typowy przykład, używa się pylistych bądź ciekłych mieszanek na glebę, zgodnie ze zwykłymi metodami i rozprowadza się je w ziemi na głębokość przynajmniej 1,3 cm pod powierzchnię.

Nie jest konieczne, aby mieszanki fitotoksyczne wymieszać z grudkami ziemi, gdyż można je po prostu rozpylić lub zrosić nimi powierzchnię gleby. Mieszanki fitotoksyczne stanowiące przedmiot niniejszego wynalazku mogą być użyte również jako dodatek do wody nawadniającej, doprowadzanej do pola poddawanego zabiegowi. Ten

sposób użycia pozwala uniknąć mieszanek do gleby w trakcie absorpcji wody przez nią. Pyliste mieszanki, granulaty lub ciecze stosowane na powierzchnię gleby mogą być rozprowadzane pod jej powierzchnię zwykłymi sposobami, takimi jak zabiegi talerzowania broną talerzową, włókowania lub przemieszania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy zawierający nośnik, środki wspomagające oraz skuteczną chwastobójczą ilość czynnego składnika, **znamienny tym**, że jako czynny składnik zawiera związek o wzorze 1, w którym X oznacza dwa atomy wodoru lub dwie grupy metylowe, Y oznacza atom tlenu lub siarki, R₁ oznacza grupę alkilową, niższą grupę alkenylową, grupę cyklopropyloową, niższą grupę alkoksylową, grupę tioalkilową z niższą resztą alkilową lub ugrupowanie —NR₂R₃, w którym R₂ i R₃ oznaczają niezależnie od siebie atom wodoru, niższą grupę alkilową, alkenyloową lub alkoksylową, oraz n wynosi 0 lub 1, przy czym gdy n równe jest 0 a grupa aminokarbonylowa znajduje się w położeniu para względem wiązania eterowego lub siarczowego, to R₁ oznacza grupę cyklopropyloową lub 1,1-dwumetylobutyloową.

2. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym X, Y i R₁ mają powyższe znaczenie, n wynosi 0, a grupa aminokarbonylowa znajduje się w położeniu meta względem wiązania eterowego lub siarczowego.

3. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym X, Y i R₁ mają powyższe znaczenie, n wynosi 1, a grupa aminokarbonylowa znajduje się w położeniu para w stosunku do wiązania eterowego lub siarczowego.

4. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym X, Y, n mają powyższe znaczenie, R₁ stanowi grupę alkilową zawierającą od 1 do 6 atomów węgla.

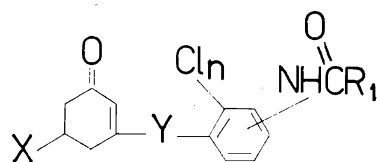
5. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym X, Y, n mają powyższe znaczenie, R₁ stanowi grupę alkilową zawierającą od 2 do 6 atomów węgla.

6. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym X, Y, n mają powyższe znaczenie, R₁ stanowi ugrupowanie —NR₂R₃.

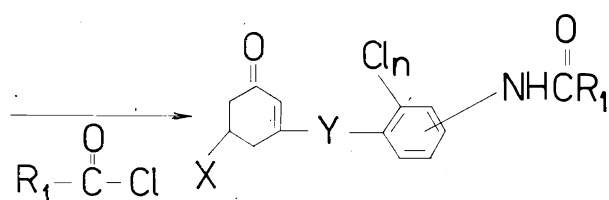
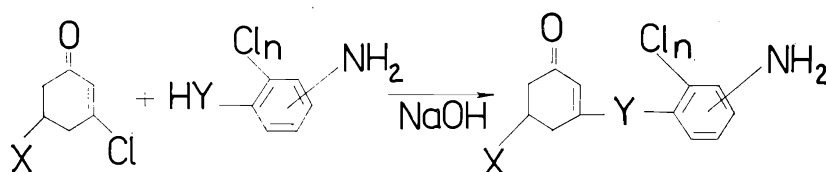
7. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym X, Y, n mają powyższe znaczenie, zarówno R₂ jak i R₃ stanowią niższą grupę alkilową.

8. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym X, Y, n mają powyższe znaczenie, R₂ stanowi niższą grupę alkoksylową, a R₃ niższą grupę alkilową.

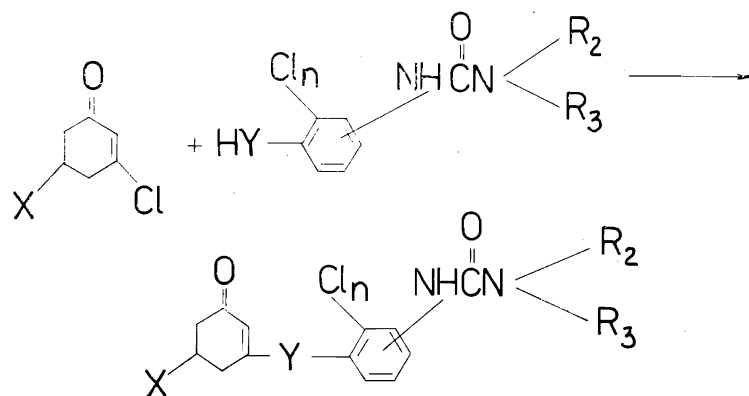
9. Środek chwastobójczy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera związek o wzorze 1, w którym X, Y, n mają powyższe znaczenie, Y stanowi atom tlenu.



Wzór 1



Schemat 1



Schemat 2